

# COLD-SETTING COMPOSITION

Número de patente: JP7179744  
Fecha de publicación: 1995-07-18  
Inventor(es): GOTO YOSHIKAZU  
Solicitante(s):: SANYO CHEM IND LTD  
Número de publicación:  JP7179744  
Número de solicitud: JP19930346281 19931222  
Número(s) de prioridad:  
Clasificación CIP: C08L71/02 ; C08G65/32  
Clasificación CE:  
Equivalentes:

## Resumen

PURPOSE: To obtain a cold-setting resin composition useful as a sealing agent, etc., for architectural structures, etc., having a low viscosity, improved workability, providing a set material with physical properties of low stress and high elongation, comprising a specific hydrolyzable silyl-modified substance.

CONSTITUTION: This cold-setting resin composition comprises a hydrolyzable silyl-modified substance of an end (meth)allyl group-containing polyoxyalkylene ether which is obtained by subjecting an alkylene oxide to addition polymerization to a (meth)allyl group-containing active hydrogen compound such as allyl alcohol by using cesium hydroxide as a catalyst and then bonding the resulting polymer with a bifunctional binder such as methylene dichloride, in which the polyoxyalkylene ether has  $\geq 3,000$  number-average molecular weight per end (meth)allyl group and  $\leq 2.0$  dispersion degree ( $M_w/M_n$ ) of molecular weight.

Datos proporcionados por la base de datos de esp@cenet test - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07179744 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 07 . 95**

(51) Int. Cl

**C08L 71/02  
C08G 65/32**

(21) Application number: **05346281**

(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(22) Date of filing: **22 . 12 . 93**

(72) Inventor: **GOTO YOSHIKAZU**

**(54) COLD-SETTING COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a cold-setting resin composition useful as a sealing agent, etc., for architectural structures, etc., having a low viscosity, improved workability, providing a set material with physical properties of low stress and high elongation, comprising a specific hydrolyzable silyl-modified substance.

**CONSTITUTION:** This cold-setting resin composition comprises a hydrolyzable silyl-modified substance of an

end (meth)allyl group-containing polyoxyalkylene ether which is obtained by subjecting an alkylene oxide to addition polymerization to a (meth)allyl group-containing active hydrogen compound such as allyl alcohol by using cesium hydroxide as a catalyst and then bonding the resulting polymer with a bifunctional binder such as methylene dichloride, in which the polyoxyalkylene ether has  $\leq 3,000$  number-average molecular weight per end (meth)allyl group and  $\leq 2.0$  dispersion degree ( $M_w/M_n$ ) of molecular weight.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-179744

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>  
C 0 8 L 71/02  
C 0 8 G 65/32

識別記号 庁内整理番号  
LQC  
NQJ

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21)出願番号	特願平5-346281	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成5年(1993)12月22日	(72)発明者	五藤 芳和 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 常温硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】 末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの加水分解性シリル変性物からなる常温硬化性組成物において、該ポリオキシアルキレンエーテルが1末端(メタ)アリル基あたり3,000以上の数平均分子量を有し、かつ分子量の分散度( $M_w/M_n$ )が2.0以下である組成物。

【効果】 従来技術で作成したポリオキシアルキレンエーテルに比べて、製造工程の減少を図ることができコスト的に有利であり、かつ加水分解性シリル変性物の分子量分布が单分散化するので、粘度が低く作業性の改善が図れ、硬化後の物性が低応力、高伸び率となり工業的に極めて有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの加水分解性シリル変性物からなる常温硬化性組成物において、該ポリオキシアルキレンエーテルが1末端(メタ)アリル基あたり3,000以上の数平均分子量を有し、かつ分子量の分散度( $M_w/M_n$ )が2.0以下である組成物。

【請求項2】 該ポリオキシアルキレンエーテルが水酸化セシウムを触媒としてアルキレンオキシドを重合してなる請求項1記載の組成物。

【請求項3】 該ポリオキシアルキレンエーテルが二価の活性水素化合物またはこれと三価以上の活性水素化合物との混合物にアルキレンオキシドを付加重合させ、ついで(メタ)アリル化させたものである請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 該ポリオキシアルキレンエーテルが(メタ)アリル基を有する活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合させ、ついで二官能結合剤で結合させたものである請求項1または2記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主鎮が本質的にアルキレンオキシド付加物からなり、末端に加水分解性シリル基を有する常温硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、末端アリル型ポリオキシアルキレンエーテルを加水分解性シリル化し、常温硬化性組成物とすることは実施されていたが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの触媒により得られるアルキレンオキシド付加物はその分子量が充分でなかったため、硬化物に充分な伸び、柔らかさを付与するにはなんらかの方法にて結合し高分子量化する必要があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 高分子量の末端アリル型ポリオキシアルキレンエーテルを製造する方法としては、例えば特開昭57-143324号公報に示される、多官能性結合剤にてジョイントする方法などが知られていたが、この方法による末端アリル型ポリオキシアルキレンエーテルは分子量の分散度( $M_w/M_n$ )が3.0以上となるため粘度が高くなり作業性が悪い、また比較的低分子量の末端アリル型ポリオキシアルキレンエーテルがかなり存在するため硬化物の伸び、柔らかさが不充分であるという問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち本発明は、末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの加水分解性シリル変性物からなる常温硬化性組成物において、該ポリオキシアルキレンエーテルが1末端(メタ)アリル基あたり3,000以上の

数平均分子量を有し、かつ分子量の分散度( $M_w/M_n$ )が2.0以下である組成物である。

【0005】 本発明における、(メタ)アリル基を有するポリオキシアルキレンエーテルは、二価の活性水素化合物またはこれと三価以上の活性水素化合物の混合物にアルキレンオキシドを付加重合させ、ついで(メタ)アリル化させて得ることも、また、(メタ)アリル基を有する活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合させたのち二官能結合剤で結合させて得ることもできる。

10 (メタ)アリル基はアリル基またはメタリル基を表わす。活性水素化合物へ付加重合させるアルキレンオキシドはプロピレンオキシド(以下POと称す)、エチレンオキシド(以下EOと称す)、1,2-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシドおよびスチレンオキシドなどが挙げられるが、このうち好ましいものはPO、EOおよびPOを含有する混合アルキレンオキシドであり、特に好ましいものはPOである。

【0006】 本発明に用いられる二価の活性水素化合物とは、分子内に2個の活性水素を有する化合物であり、

20 2価アルコール類(例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコールなど)；ジフェノール類(例えばビスフェノール類など)；有機ジカルボン酸類(例えばタル酸、アジピン酸など)アミン化合物(例えばアルキルモノアミン等)、およびこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加重合させた化合物；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの内好ましいのは、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ビスフェノールA、アジピン酸およびこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加重合させた化合物であり、特に好ましいのはジエチレングリコール、ジブロピレングリコールおよびこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加重合させた化合物である。

【0007】 本発明に用いられる三価以上の活性水素化合物としては、多価アルコール類(3～8価のアルコール、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ひまし油、ベンタエリスリトール、ソルビトールおよび蔗糖)；アミン化合物(ポリアミン、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、トルエンジアミンおよびイソホロンジアミン)、アルカノールアミン類(例えばモノエタノールアミン、モノイソブロノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン)、およびこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加重合させた化合物；およびこれらの2種以上の混合物が挙げらる。これらの内好ましいのはグリセリン、トリメチロールプロパンおよびこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加重合させた化合物である。

【0008】 二価の活性水素化合物と三価以上の活性水素化合物との混合物の割合は通常、二価の活性水素化合

物1モルに対し三価以上の活性水素化合物0.3モル以下であり、好ましくは0.1モル以下である。0.3モルを超えると硬化物に充分な伸び、柔らかさを付与することができない。

【0009】本発明に用いられる(メタ)アリル基を有する活性水素化合物としては例えばアリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、メタリルアルコール、などのようなアルコール類；アリロキシフェニールなどのようなフェノール類が挙げられる。このうち好ましいのはアルコール類であり、特に好ましいのはアリルアルコールである。

【0010】本発明において、アルキレンオキシドの付加重合反応における触媒は水酸化セシウムが好ましい。触媒量は通常、アルキレンオキシド付加重合終了時の重合物中に重量比で0.05～1.5%であり、好ましくは0.2～1.0%である。反応温度は通常60～130°Cであり、好ましくは80～110°Cである。また、アルキレンオキシドによる圧力は通常1～8kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは2～6kg/cm<sup>2</sup>である。

【0011】水酸化セシウムを触媒としてアルキレンオキシドを重合させて得たアルキレンオキシド付加物は精製しても、またしなくとも差し支えない。精製方法としては例えば特公昭47-3745号公報の酸でアルカリ性触媒を中和し、生じた塩を濾過除去する方法、特開昭53-123499号公報のアルカリ吸着剤を用いる方法、特公昭49-14359号公報の溶媒に溶かして水洗する方法、特開昭51-23211号公報のイオン交換樹脂を用いる方法、特公昭52-33000号公報のアルカリ性触媒を炭酸ガスで中和して、生じた炭酸塩を濾過する方法などがあるが、そのいずれを用いても差し支えない。

【0012】本発明において、(メタ)アリル基を有するポリオキシアルキレンエーテルは1末端(メタ)アリル基あたり3,000以上、好ましくは3,500以上の数平均分子量を有するものである。3,000未満の場合は硬化物に充分な伸び、柔らかさを付与することができない。従来の重合法により得られるポリオキシアルキレンエーテルの分子量は、通常1末端官能基あたり2,000未満であり、2,500を超えることは不可能である。

【0013】二価の活性水素化合物またはこれと三価以上の活性水素化合物の混合物のアルキレンオキシド付加物の末端水酸基を(メタ)アリル化する方法としては、末端水酸基をアリルイソシアネートと反応させる方法、末端水酸基をボリイソシアネートと反応させた後、該末端イソシアネート基をアリルアルコールと反応させ、末端にアリルウレタン基を導入する方法(特公昭45-36319号公報など)、末端水酸基をビロリジン存在下アリルクロロホルメートと反応させ、末端にアリルカーボネート基を導入する方法(特公昭48-36960号

公報など)、および(メタ)アリルハロゲン化合物と反応させることにより末端に(メタ)アリル基を導入する方法(特願昭48-64567号公報など)が知られているが、このうち好ましいのは(メタ)アリルハロゲン化合物を用いる方法である。(メタ)アリルハロゲン化合物の具体例としてはアリルクロライド、アリルブロマイド、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリルクロロメトキシベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン、メタリルクロライド、メタリルブロマイドなどが挙げられる。このうち好ましいのはアリルクロライド、メタリルクロライド、アリルブロマイドであり、コスト、反応性の点から最も好ましいのはアリルクロライドである。

【0014】上記(メタ)アリル基含有ハロゲン化合物を用いてアルキレンオキシド付加物の末端水酸基を(メタ)アリル化するには、末端の水酸基をアルコキシ化させた後、常温～150°Cにて(メタ)アリル基含有ハロゲン化合物を反応させる方法等が知られている。該アルコキシ化は、例えば特開昭53-134095号公報に記載のような水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の苛性アルカリを用いる方法、アルカリ金属を用いる方法、金属水素化物を用いる方法および低分子アルコキシドと反応させる方法などが知られているが、このうちコスト的にも好ましいのは苛性アルカリを用いる方法である。

(メタ)アリル基含有ハロゲン化合物の使用量としては、水酸基との当量比で1.0～3.0倍量、好ましくは1.1～2.0倍量である。

【0015】アルキレンオキシド付加物の末端基は、通常80%以上を、更には90%以上を(メタ)アリル化するのが好ましい。80%を下回る場合には最終的な硬化組成物の物性、特に伸びおよび強度が不十分となる。

【0016】本発明において、(メタ)アリル基を有する活性水素化合物のアルキレンオキシド付加物を二官能性結合剤で結合させる方法としては、常温～150°Cにて二官能性結合剤で結合させる方法が挙げられ、二官能性結合剤としては具体的にはジハロゲン化合物、ジイソシアネート化合物および酸無水物基含有化合物などが挙げられる。このうち好ましいのはジハロゲン化合物である。

【0017】ジハロゲン化合物としては例えば、メチレンジクロライド、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、モノクロロモノプロモメタンフッ化メチレン、1,1-ジクロロ-2,2-ジメチルプロパン、塩化ベンザル、臭化ベンザル、ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,1-ジクロロエチレン、フォスゲン、亜酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、フタル酸ジクロライドなどが挙げられる。このうち特に好ましいのはメチレンジクロライドである。

【0018】結合させる方法としては、まず末端の水酸

基を前記の方法と同様にしてアルコキシ化させた後、常温～150°Cにてジハロゲン化合物で結合させる方法が挙げられる。ジハロゲン化合物の使用量としては、水酸基との当量比で0.9～1.1倍量、好ましくは0.95～1.05倍量である。

【0019】末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの加水分解性シリル変性物は、末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルと加水分解性基を有する水素化珪素化合物とを反応させることにより得られる。加水分解性基を有する水素化珪素化合物の具体例としては、例えばトリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシランおよびフェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシランおよびフェニルジアセトキシシランなどのアシロキシセン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシランおよびビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランなどのケトキシメートシラン類などが挙げられる。このうち好ましいのはハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類であり、特に好ましいのはアルコキシシラン類である。

【0020】上記変性反応には白金系の触媒を用いることができる。白金系の触媒としては、塩化白金酸、白金属、白金付活性炭、塩化白金および白金オレフィン錯体などが挙げられる。反応は150°C以下の任意の温度で実施できる。

【0021】本発明の常温硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により3次元的に網状組織を形成し、硬化してゴム弹性を発現する固体となる。硬化速度は温度、湿度などの影響を受け易いので、シラノール縮合触媒を使用することができる。シラノール縮合触媒としては例えば、アルキルチタン酸塩；有機珪素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレートおよびジブチル錫マレート、ジブチル錫フタレートなどのカルボン酸金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのアミン塩；および他の酸性触媒および塩基性触媒などが挙げられる。これら縮合触媒の使用量は、加水分解性シリル変性物に対し、0～10重量%であることが好ましい。

【0022】本発明の硬化性組成物は、種々の充填剤を混入することにより変性し得る。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックなどの補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、タルク、酸化チタン、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどの充填剤；石綿ガラス繊維およびフィラメントなどの繊維状充填剤等が挙げられる。これら充填剤の使用量は、加水分解性シリル変性物に対し、5～200重量%であることが好ましい。

解性シリル変性物に対し、5～200重量%であることが好ましい。

【0023】本発明の硬化性組成物は、種々の可塑剤を混入することにより変性し得る。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジブチルアジベートなどのアジピン酸ジエステル類；およびコハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族2塩基酸ジエステル類；リン酸トリクロレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどのリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類；塩素化バラフィンなどの可塑剤類が挙げられる。これら可塑剤を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。可塑剤の使用量は、加水分解性シリル変性物に対し、100重量%以下であることが好ましい。

【0024】本発明の硬化性組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤および耐熱劣化防止剤など種々の老化防止剤を添加することができる。これら老化防止剤の添加により、実用上の耐久性を付与することができる。老化防止剤の添加量は、加水分解性シリル変性物に対し、0.1～5重量%であることが好ましい。

【0025】本発明の硬化性組成物は、1液型硬化性組成物および2液型硬化性組成物のいずれにも調合可能である。2液型硬化性組成物とする場合には加水分解性シリル変性物、充填剤および可塑剤から成る成分と、充填剤、可塑剤および縮合触媒から成る成分とに分け、使用直前に両成分を混合し使用すれば良好な結果が得られる。1液型硬化性組成物として使用する場合には、加水分解性シリル変性物、充填剤、可塑剤および縮合触媒を充分混合脱水した後カートリッジなどに保存しておけば良好な結果が得られる。

【0026】本発明の硬化性組成物は1液および2液の弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車などのシーリング剤として使用し得る。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお合成例、比較合成例、実施例および比較例中の部は重量部を示す。

#### 【0028】合成例1

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにジプロピレングリコール／PO付加物(数平均分子量：1,500)160部、水酸化セシウム(50%水溶液)18部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0～10mmHgとした後、840部のPOをゲージ圧で約4～6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(A-1)を得た。

(A-1) の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価 15.2 であった。水酸基価は下記に準拠して測定した。JISK-1557-1970 (無水フタル酸/ビリジン法)

#### 【0029】合成例2

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにジプロピレングリコール/PO付加物(数平均分子量: 1,500) 120部、水酸化セシウム 16部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0~10mmHgとした後、880部のPO/EO=3/1(重量比)の混合アルキレンオキシドを、ゲージ圧で約4~6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(A-2)を得た。(A-2)の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価 11.6 であった。

#### 【0030】合成例3

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(A-1)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム(純度9.8%、以下同じ)40部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてアリルクロライド30部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量 7.2% (92.3%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(C-1)を得た。(C-1)をGPC分析した結果、Mw/Mnは1.78 であった。

#### 【0031】合成例4

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(A-2)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム40部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてアリルクロライド30部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量 7.0% (93.0%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(C-2)を得た。(C-2)をGPC分析した結果、Mw/Mnは1.72 であった。

#### 【0032】合成例5

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにアリルアルコール/PO付加物(数平均分子量: 500) 125部、水酸化セシウム 16部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0~10mmHgとした後、875部

のPOをゲージ圧で約4~6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(A-3)を得た。(A-3)の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価 15.7 であった。

#### 【0033】合成例6

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにアリルアルコール/PO付加物(数平均分子量: 500) 125部、水酸化セシウム 16部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0~10mmHgとした後、875部のPO/EO=3/1(重量比)の混合アルキレンオキシドを、ゲージ圧で約4~6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(A-4)を得た。(A-4)の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価 14.6 であった。

#### 【0034】合成例7

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(A-3)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム40部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてメチレンジクロライド12.5部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量 2.8% (97.2%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(C-3)を得た。(C-3)をGPC分析した結果、Mw/Mnは1.70 であった。

#### 【0035】合成例8

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(A-4)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム40部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてメチレンジクロライド11.5部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量 3.2% (96.8%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(C-4)を得た。(C-4)をGPC分析した結果、Mw/Mnは1.67 であった。

#### 【0036】実施例1

オートクレーブに(C-1)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>Oの2gをイソブロパノール9ml、テトラヒドロフラン82mlに溶かした溶液)0.7部、メチルジメトキシシラン60部を加

え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応のメチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の86%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(E-1)を得た。(E-1)を粘度測定した結果、91ポイズ/25°Cであった。(E-1)の100部にジブチル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力2.6kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力12.0kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率680%であった。

## 【0037】実施例2

オートクレーブに(C-2)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液0.6部、メチルジメトキシシラン45部を加え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応のメチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の83%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(E-2)を得た。(E-2)を粘度測定した結果、97ポイズ/25°Cであった。(E-2)の100部にジブチル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力1.9kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力11.4kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率720%であった。

## 【0038】実施例3

オートクレーブに(C-3)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液0.7部、メチルジメトキシシラン60部を加え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応のメチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の90%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(E-3)を得た。(E-3)を粘度測定した結果88ポイズ/25°Cであった。(E-3)の100部にジブチル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力2.2kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力13.1kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率720%であった。

## 【0039】実施例4

オートクレーブに(C-4)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液0.6部、メチルジメトキシシラン45部を加え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応のメチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の88%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(E-4)を得た。(E-4)を粘度測定した結果93ポイズ/25°Cであった。(E-4)の100部にジブチル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力1.7kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力12.6kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率740%であった。

## 【0040】比較合成例1

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにジプロビレングリコール/PO付加物(数平均分子量:1,500)250部、水酸化カリウム(48%水溶液)7部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に

溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0~10mmHgとした後、750部のPOをゲージ圧で約4~6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(B-1)を得た。

(B-1)の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価28.0であった。

## 【0041】比較合成例2

〔アルキレンオキシド付加物の合成〕オートクレーブにジプロビレングリコール/PO付加物(数平均分子量:1,500)250部、水酸化カリウム5部を投入して120°Cにて減圧下攪拌して均一に溶解、脱水した。次いで100°Cにて系内を0~10mmHgとした後、750部のPO/EO(エチレンオキシド)=2/1(重量比)の混合アルキレンオキシドを、ゲージ圧で約4~6kg/cm<sup>2</sup>に保つように連続的に導入した。次いで同温度にて7時間熟成した後、減圧下未反応のPOを除去して粗アルキレンオキシド付加物(B-2)を得た。(B-2)の一部に通常の吸着剤処理を実施して分析した結果、水酸基価24.8であった。

## 【0042】比較合成例3

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(B-1)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム80部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてアリルクロライド60部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量7.0%(93.0%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(D-1)を得た。(D-1)をGPC分析した結果、Mw/Mnは3.24であった。

## 【0043】比較合成例4

〔末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの合成〕オートクレーブに(B-2)を1000部、微粒状の水酸化ナトリウム80部を投入して、120°Cにて減圧下攪拌した。次いで50°Cにてアリルクロライド60部を徐々に投入したのち、80°Cにて10時間熟成した。次いで減圧下未反応のアリルクロライドを除去した後、内容物を分液ロートに採り、反応物/水=1/1(重量比)にて3回水洗した。次いで通常の吸着剤処理を実施した結果、末端の残存水酸基含量6.3%(93.7%の末端基がアリル化された)のアリル化ポリエーテル(D-2)を得た。(D-2)をGPC分析した結果、Mw/Mnは3.47であった。

## 【0044】比較例1

オートクレーブに(D-1)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液1.2部、メチルジメトキシシラン110部を加え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応の

メチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の8%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(F-1)を得た。(F-1)を粘度測定した結果、135ボイズ/25°Cであった。(F-1)の100部にジブチル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力4.8kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力9.6kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率470%であった。

## 【0045】比較例2

オートクレーブに(D-2)を1000部、塩化白金酸の触媒溶液1.1部、メチルジメトキシシラン100部を加え、100°Cにて10時間反応させた後、未反応のメチルジメトキシシランを減圧下除去して、末端基の8.7%がシリル基となった加水分解性シリル変性物(F-2)を得た。(F-2)を粘度測定した結果、148ボイズ/25°Cであった。(F-2)の100部にジブチ

ル錫ジラウレート1部、活性亜鉛華1部を加え、常温にて7日間硬化させた後物性を測定した結果、150%引張応力4.0kg/cm<sup>2</sup>、最大引張応力9.0kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び率530%であった。

## 【0046】

【発明の効果】本発明の常温硬化性組成物は、1末端(メタ)アリル基あたり3,000以上の数平均分子量を有し、かつ分子量の分散度(Mw/Mn)が2.0以下である末端(メタ)アリル基含有ポリオキシアルキレンエーテルの加水分解性シリル変性物からなり、従来技術で作成したポリオキシアルキレンエーテルに比べて、製造工程の減少を図ることができコスト的に有利であり、かつ加水分解性シリル変性物の分子量分布が単分散化するので、粘度が低く作業性の改善が図れ、硬化後の物性が低応力、高伸び率となり工業的に極めて有用である。